

REC'D 10 DEC 1999
WIPO PCT

PCT/JP 99/05787
09/830016
26.11.99

特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

7-1301
P. B. 1/2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1998年10月21日

出願番号
Application Number:

平成10年特許願第299606号

出願人
Applicant (s):

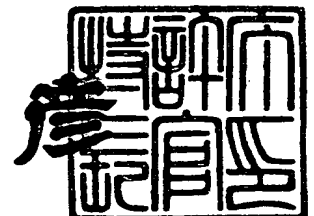
住友ベークライト株式会社
日本電気株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年11月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特平11-3077291

【書類名】 特許願

【整理番号】 33703790

【提出日】 平成10年10月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 63/00
H01L 23/29

【発明の名称】 難燃性エポキシ樹脂組成物及びそれを用いた半導体装置

【請求項の数】 13

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内

【氏名】 木内 幸浩

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内

【氏名】 位地 正年

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内

【氏名】 寺島 克司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内

【氏名】 片山 功

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内

【氏名】 松井 泰雄

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内

【氏名】 太田 賢

【特許出願人】

【識別番号】 000004237

【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000002141

【氏名又は名称】 住友ベークライト株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096231

【弁理士】

【氏名又は名称】 稲垣 清

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 029388

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 難燃性エポキシ樹脂組成物及びそれを用いた半導体装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂（A）、フェノール系樹脂（B）、無機質充填剤（C）及び硬化促進剤（D）を含有するエポキシ樹脂組成物であって、該組成物を硬化させてなる硬化物中の無機質充填剤（C）の含有量をW（重量%）、この硬化物の $240 \pm 20^{\circ}\text{C}$ での曲げ弾性率をE（ kgf/mm^2 ）とした場合において、前記曲げ弾性率Eが、 $30 \leq W < 60$ のときに $0.015W + 4.1 \leq E \leq 0.27W + 21.8$ となる数値、 $60 \leq W \leq 95$ のときに $0.30W - 13 \leq E \leq 3.7W - 184$ となる数値を示し、前記硬化物が熱分解時及び着火時に発泡層を形成して難燃性を示すことを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 芳香族類及び／又は多芳香族類を前記硬化物の架橋構造中に含む請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 フェニル誘導体及びビフェニル誘導体から選ばれる芳香族類及び／又は多芳香族類を前記硬化物の架橋構造中に含む請求項2に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 エポキシ樹脂（A）、フェノール系樹脂（B）、無機質充填剤（C）及び硬化促進剤（D）を含有するエポキシ樹脂組成物であって、該組成物を硬化させてなる硬化物中の無機質充填剤（C）の含有量をW（重量%）とし、かつ、前記硬化物を計り入れた耐熱性容器を、一定流量の不活性ガスを用いてその雰囲気能不活性状態にした管状炉内にセットして、 $700 \pm 10^{\circ}\text{C}$ で10分間、前記硬化物を熱分解させた時に発生する一酸化炭素及び二酸化炭素の前記硬化物に対する重量割合を q_1 （重量%）、この熱分解が終了した時の残渣、すなわち前記硬化物中の樹脂成分（無機質充填剤（C）以外の成分）のうちで熱分解せずに残った炭化物と無機質充填剤の前記硬化物に対する重量割合を q_2 （重量%）、前記硬化物に含まれる前記樹脂成分の前記硬化物に対する重量割合を q_3 （重量%）としたときに、下記式

$$Q_1 (\text{重量}\%) = (q_1 / q_3) \times 100$$

$$Q_2 (\text{重量}\%) = \{ (100 - q_1 - q_2) / q_3 \} \times 100$$

で表される値 Q_1 及び Q_2 が、それぞれ $Q_1 \geq 5$ 、 $5 \leq Q_2 \leq 50$ の数値を示し、前記硬化物が熱分解時及び着火時に発泡層を形成して難燃性を示すことを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 芳香族類及び／又は多芳香族類を前記硬化物の架橋構造中に含む請求項4に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項6】 フェニル誘導体及びビフェニル誘導体から選ばれる芳香族類及び／又は多芳香族類を前記硬化物の架橋構造中に含む請求項5に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項7】 エポキシ樹脂(A)、フェノール系樹脂(B)、無機質充填剤(C)及び硬化促進剤(D)を含有するエポキシ樹脂組成物であって、該組成物を硬化させてなる硬化物中の無機質充填剤(C)の含有量を W (重量%)、この硬化物の $240 \pm 20^\circ\text{C}$ での曲げ弾性率を E (kgf/mm^2)とした場合において、前記曲げ弾性率 E が、 $30 \leq W < 60$ のときに $0.015W + 4.1 \leq E \leq 0.27W + 21.8$ となる数値、 $60 \leq W \leq 95$ のときに $0.30W - 13 \leq E \leq 3.7W - 184$ となる数値を示すとともに、前記硬化物を計り入れた耐熱性容器を、一定流量の不活性ガスを用いてその雰囲気を不活性状態にした管状炉内にセットして、 $700 \pm 10^\circ\text{C}$ で10分間、前記硬化物を熱分解させた時に発生する一酸化炭素及び二酸化炭素の前記硬化物に対する重量割合を q_1 (重量%)、この熱分解が終了した時の残渣、すなわち前記硬化物中の樹脂成分(無機質充填剤(C)以外の成分)のうちで熱分解せずに残った炭化物と無機質充填剤の前記硬化物に対する重量割合を q_2 (重量%)、前記硬化物に含まれる前記樹脂成分の前記硬化物に対する重量割合を q_3 (重量%)としたときに、下記式

$$Q_1(\text{重量}\%) = (q_1 / q_3) \times 100$$

$$Q_2(\text{重量}\%) = \{ (100 - q_1 - q_2) / q_3 \} \times 100$$

で表される値 Q_1 及び Q_2 が、それぞれ $Q_1 \geq 5$ 、 $5 \leq Q_2 \leq 50$ の数値を示し、前記硬化物が熱分解時及び着火時に発泡層を形成して難燃性を示すことを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項8】 芳香族類及び／又は多芳香族類を前記硬化物の架橋構造中に含む請求項7に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 9】 フェニル誘導体及びビフェニル誘導体から選ばれる芳香族類及び／又は多芳香族類を前記硬化物の架橋構造中に含む請求項 8 に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 10】 エポキシ樹脂 (A)、フェノール系樹脂 (B)、無機質充填剤 (C) 及び硬化促進剤 (D) を含有するエポキシ樹脂組成物であって、該組成物を硬化させてなる硬化物が、熱分解時及び着火時に発泡層を形成して難燃性を示すことを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項 11】 芳香族類及び／又は多芳香族類を前記硬化物の架橋構造中に含む請求項 10 に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 12】 フェニル誘導体及びビフェニル誘導体から選ばれる芳香族類及び／又は多芳香族類を前記硬化物の架橋構造中に含む請求項 11 に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 13】 請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物を封止樹脂として用いたことを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体封止樹脂として好適に使用されるエポキシ樹脂組成物に関し、さらに詳述すると、難燃性に優れるとともに、半導体封止樹脂としての信頼性、特に耐半田クラック性、耐湿性及び高温での耐配線腐食性に優れた難燃性エポキシ樹脂組成物に関する。また、本発明は、上記難燃性エポキシ樹脂組成物を用いた半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、ダイオード、トランジスタ、集積回路などの電子部品は、主にエポキシ樹脂組成物で封止されている。この半導体封止樹脂として使用されるエポキシ樹脂組成物には、安全性確保のために、UL規格で難燃性の付与が義務付けられている。そのため、上記エポキシ樹脂組成物には、通常、難燃剤としてハロゲン系難燃剤が、また難燃助剤として三酸化アンチモンが配合されている。しかし、近

年の環境問題に対する意識の高まりとともに、各種半導体装置の封止樹脂に使用されている難燃剤や難燃助剤にも高度な安全性が要求されている。

【0003】

ハロゲン系難燃剤は燃焼時に有害なハロゲン系ガス等を発生すること、難燃助剤である三酸化アンチモンは慢性毒性を有する疑いがあることから、これら難燃剤、難燃助剤の環境・衛生面での問題が指摘されており、そのため従来の半導体封止樹脂は安全性が不十分であると現在考えられている。また、高温下では、前記の難燃剤や難燃助剤に由来するハロゲンやアンチモンが、半導体装置の配線の腐食、特に金（Au）ワイヤとアルミニウム（Al）パッドとの界面（異種金属の界面）等の腐食を促進するため、AuワイヤとAlパッドの接合部の接触抵抗が大きくなって断線に至る現象が起こり、半導体装置の信頼性、特に高温での耐配線腐食性を低下させる原因となっている。したがって、ハロゲン系難燃剤や三酸化アンチモンを使用することなく、難燃特性及び信頼性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物を開発することが要求されている。

【0004】

前記の要求に対して、現在、一部で使用され始めている赤リンやリン酸エステルなどのリン系難燃剤は、エポキシ樹脂組成物の難燃化に有用であるが、微量の水分と反応してホスフィンや腐食性のリン酸を生じるので、耐湿性に問題があり、したがって耐湿性に対する要求が特に厳しい電子部品の封止用途には適さない。

【0005】

また、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物や、硼素系化合物を難燃剤として用いることも検討されてきたが、これら金属水酸化物や硼素系化合物は、エポキシ樹脂組成物に対して多量に配合しないと十分な難燃性の効果が発現しないため、これらの添加によってエポキシ樹脂組成物の成形性が低下してしまうという問題があった。

【0006】

さらに、前述したハロゲン系やリン系等の難燃剤を使用する代わりに、エポキシ樹脂組成物に対して無機質充填剤を高充填化すること、例えば87～95重量

%添加することにより難燃性を改善した半導体封止用エポキシ樹脂組成物及び半導体装置（特開平8-301984号公報）や、エポキシ樹脂組成物に対して無機質充填剤を83容量%（球状シリカ粉末で91重量%）以上の割合で高充填化することで耐燃焼性を改善したエポキシ樹脂組成物及び半導体封止装置（特開平9-208808号公報）が提案されている。しかし、これらのエポキシ樹脂組成物は、無機質充填剤が高充填化されているために、半導体装置の封止に使用する際の成形性が不十分であるという問題があった。

【0007】

これに対して、難燃剤を添加しないで樹脂自体を難燃化することに関しては、従来主として、エポキシ樹脂硬化物を構成する樹脂構造の耐熱性（耐熱分解性）を向上させることが検討されてきた。これは、エポキシ樹脂硬化物中の樹脂成分、例えばエポキシ樹脂とフェノール系樹脂との硬化反応によって形成される架橋構造の密度を高くすることにより、加熱時や着火時に起こるこれら樹脂成分の分子振動を制限して、この樹脂成分の熱分解を抑制するとともに、この時に発生する可燃成分を含む分解ガスの発生量を低減することで、樹脂成分の燃焼を最小限に止めてエポキシ樹脂硬化物の難燃性を向上させようとするものである。しかし、これらの検討では、十分な難燃性は得られていなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前述した問題点に鑑みてなされたもので、難燃剤を一切使用せずに、また無機質充填剤を特に高充填化せずに、その硬化物の架橋構造自体によって難燃性の向上を達成したエポキシ樹脂組成物を提供することを目的としている。この難燃性エポキシ樹脂組成物は、その硬化物が熱分解時や着火時に発泡層を形成することで高度な難燃性を示すとともに、半導体封止樹脂としての信頼性、例えば耐半田クラック性や耐湿性等、特に高温での耐配線腐食性に優れたものである。また、本発明は、前記難燃性エポキシ樹脂組成物を用いた半導体装置を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するため、本発明は、下記(1)～(4)のエポキシ樹脂組成物を提供する。

【0010】

(1) エポキシ樹脂(A)、フェノール系樹脂(B)、無機質充填剤(C)及び硬化促進剤(D)を含有するエポキシ樹脂組成物であって、該組成物を硬化させてなる硬化物中の無機質充填剤(C)の含有量をW(重量%)、この硬化物の $40 \pm 20^\circ\text{C}$ での曲げ弾性率をE(kgf/mm²)とした場合において、前記曲げ弾性率Eが、 $30 \leq W < 60$ のときに $0.015W + 4.1 \leq E \leq 0.27W + 21.8$ となる数値、 $60 \leq W \leq 95$ のときに $0.30W - 13 \leq E \leq 3.7W - 184$ となる数値を示し、前記硬化物が熱分解時及び着火時に発泡層を形成して難燃性を示すことを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【0011】

(2) エポキシ樹脂(A)、フェノール系樹脂(B)、無機質充填剤(C)及び硬化促進剤(D)を含有するエポキシ樹脂組成物であって、該組成物を硬化させてなる硬化物中の無機質充填剤(C)の含有量をW(重量%)とし、かつ、前記硬化物を計り入れた耐熱性容器を、一定流量の不活性ガスを用いてその雰囲気の不活性状態にした管状炉内にセットして、 $700 \pm 10^\circ\text{C}$ で10分間、前記硬化物を熱分解させた時に発生する一酸化炭素及び二酸化炭素の前記硬化物に対する重量割合を q_1 (重量%)、この熱分解が終了した時の残渣、すなわち前記硬化物中の樹脂成分(無機質充填剤(C)以外の成分)のうちで熱分解せずに残った炭化物と無機質充填剤の前記硬化物に対する重量割合を q_2 (重量%)、前記硬化物に含まれる前記樹脂成分の前記硬化物に対する重量割合を q_3 (重量%)としたときに、下記式

$$Q_1(\text{重量}\%) = (q_1 / q_3) \times 100$$

$$Q_2(\text{重量}\%) = \{ (100 - q_1 - q_2) / q_3 \} \times 100$$

で表される値 Q_1 及び Q_2 が、それぞれ $Q_1 \geq 5$ 、 $5 \leq Q_2 \leq 50$ の数値を示し、前記硬化物が熱分解時及び着火時に発泡層を形成して難燃性を示すことを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【0012】

(3) エポキシ樹脂 (A)、フェノール系樹脂 (B)、無機質充填剤 (C) 及び硬化促進剤 (D) を含有するエポキシ樹脂組成物であって、該組成物を硬化させてなる硬化物中の無機質充填剤 (C) の含有量を W (重量%)、この硬化物の $240 \pm 20^\circ\text{C}$ での曲げ弾性率を E (kgf/mm^2) とした場合において、前記曲げ弾性率 E が、 $30 \leq W < 60$ のときに $0.015W + 4.1 \leq E \leq 0.27W + 21.8$ となる数値、 $60 \leq W \leq 95$ のときに $0.30W - 13 \leq E \leq 3.7W - 184$ となる数値を示すとともに、前記硬化物を計り入れた耐熱性容器を、一定流量の不活性ガスを用いてその雰囲気能不活性状態にした管状炉内にセットして、 $700 \pm 10^\circ\text{C}$ で 10 分間、前記硬化物を熱分解させた時に発生する一酸化炭素及び二酸化炭素の前記硬化物に対する重量割合を q_1 (重量%)、この熱分解が終了した時の残渣、すなわち前記硬化物中の樹脂成分 (無機質充填剤 (C) 以外の成分) のうちで熱分解せずに残った炭化物と無機質充填剤の前記硬化物に対する重量割合を q_2 (重量%)、前記硬化物に含まれる前記樹脂成分の前記硬化物に対する重量割合を q_3 (重量%) としたときに、下記式

$$Q_1 (\text{重量}\%) = (q_1 / q_3) \times 100$$

$$Q_2 (\text{重量}\%) = \{ (100 - q_1 - q_2) / q_3 \} \times 100$$

で表される値 Q_1 及び Q_2 が、それぞれ $Q_1 \geq 5$ 、 $5 \leq Q_2 \leq 50$ の数値を示し、前記硬化物が熱分解時及び着火時に発泡層を形成して難燃性を示すことを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【0013】

(4) エポキシ樹脂 (A)、フェノール系樹脂 (B)、無機質充填剤 (C) 及び硬化促進剤 (D) を含有するエポキシ樹脂組成物であって、該組成物を硬化させてなる硬化物が、熱分解時及び着火時に発泡層を形成して難燃性を示すことを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【0014】

また、本発明は、前記 (1) ~ (4) のエポキシ樹脂組成物を封止樹脂として用いたことを特徴とする半導体装置を提供する。

【0015】

本発明による難燃性エポキシ樹脂組成物の難燃メカニズムを以下に述べる。本

発明に係るエポキシ樹脂組成物の硬化物では高度な難燃性が得られるが、その理由は、この硬化物の高温（ $240 \pm 20^{\circ}\text{C}$ ）での曲げ弾性率Eが所定範囲の数値である場合には、熱分解時又は着火時に硬化物の内部で発生する熱分解ガスが、硬化物の層をゴムのように膨張させて発泡層を形成し、この発泡層による未燃焼部への酸素の遮断及び断熱作用によって、硬化物が自己消火性を示すためである。なお、上記発泡層は、フェノールフォーム樹脂などに含まれているような発泡成形法によって人為的に形成されたものとは全く異なり、本発明のエポキシ樹脂硬化物が熱分解したり、着火したりした時に新たに発生するものである。

【0016】

これに対し、前記弾性率Eが所定範囲よりも高い数値である場合には、硬化物の層が硬すぎるので、熱分解時又は着火時に硬化物の内部で発生する熱分解ガスによって硬化物の層がゴムのように膨張できず、発泡層を形成する代わりに硬化物中に亀裂（クラック）が発生し、その結果、難燃性が大幅に低下するものと考えられる。また、前記弾性率Eが所定範囲よりも低い数値である場合には、熱分解又は着火の初期には発泡層が形成されるが、硬化物の層が柔らかすぎるので、発泡層が容易に壊れ、さらに硬化物全体が高い流動性を示すようになって、液垂れ現象（ドリップ）を起こして燃焼が継続するため、難燃性が大幅に低下するものと考えられる。

【0017】

エポキシ樹脂硬化物の高温（ $240 \pm 20^{\circ}\text{C}$ ）での曲げ弾性率Eを、前記のように熱分解時又は着火時に発泡層を形成できるような所定の範囲に調整することは、エポキシ樹脂硬化物の架橋構造中に、芳香族類及び／又は多芳香族類、好ましくは、フェニル誘導体及びビフェニル誘導体から選ばれる芳香族類及び／又は多芳香族類を導入する方法で達成することができる。すなわち、エポキシ樹脂硬化物の架橋構造中に芳香族類や多芳香族類を導入して、従来のエポキシ樹脂硬化物よりも架橋点間の距離を長くすることで、熱分解時又は着火時のような高温下においてエポキシ樹脂硬化物中の自由体積が増加し、その結果、硬化物中の樹脂成分の弾性率が低下して発泡層の形成が容易になり、又、他の炭化水素化合物、例えば飽和炭化水素化合物の導入に比べて樹脂成分そのものの熱分解も抑制され

、これにより安定した発泡層の形成が可能になると考えられる。

【0018】

また、熱分解時又は着火時に樹脂成分が分解して発生するガス成分によって、樹脂層はゴムのように膨張させられて発泡層が形成されるが、この分解ガスが発泡層を破壊して外部に出てくると、分解ガス中に含まれる可燃成分、すなわち低沸点の有機成分に着火して燃焼が継続するので、上記有機成分の発生量がエポキシ樹脂硬化物の難燃性に大きく影響する。具体的には、前記硬化物を計り入れた耐熱性容器を、一定流量の不活性ガスを用いてその雰囲気を不活性状態にした管状炉内にセットして、 $700 \pm 10^\circ\text{C}$ で10分間、前記硬化物を熱分解させた時に発生する一酸化炭素及び二酸化炭素（すなわち分解ガス中の非有機成分）の無機質充填剤（C）以外の成分（樹脂成分）に対する重量割合 Q_1 （重量%）を $Q_1 \geq 5$ の範囲とし、上記樹脂成分から発生する一酸化炭素及び二酸化炭素以外のガス成分（すなわち分解ガス中の有機成分）の樹脂成分に対する重量割合 Q_2 （重量%）を $5 \leq Q_2 \leq 50$ の範囲とした場合には、分解ガスに着火して燃焼が継続する可能性が低くなるので、難燃性が良好になる。

【0019】

これに対し、 Q_1 及び Q_2 が前記範囲未満の場合には、上記硬化物の樹脂層が十分に発泡しないので、難燃性が低下する。また、 Q_2 が前記範囲を超える場合には、分解ガスに着火して燃焼が継続する可能性が高くなるので、難燃性が低下する。

【0020】

【発明の実施の形態】

本発明のエポキシ樹脂組成物（1）は、前記成分（A）～（D）を必須成分とし、かつ、該組成物を硬化させてなる硬化物中の無機質充填剤（C）の含有量を W （重量%）、この硬化物の $240 \pm 20^\circ\text{C}$ での曲げ弾性率を E （ kgf/mm^2 ）とした場合において、前記曲げ弾性率 E が、 $30 \leq W < 60$ のときに $0.015W + 4.1 \leq E \leq 0.27W + 21.8$ となる数値、 $60 \leq W \leq 95$ のときに $0.30W - 13 \leq E \leq 3.7W - 184$ となる数値を示すものである。

【0021】

これに対し、前記曲げ弾性率 E が、 $30 \leq W < 60$ のときに $E < 0.015W + 4.1$ となる数値、 $60 \leq W \leq 95$ のときに $E < 0.30W - 13$ となる数値である場合には、発泡層が柔らかすぎて壊れやすく、発泡層の形成が効果的に起こらないので、十分な難燃化を達成しにくくなる。一方、前記曲げ弾性率 E が、 $30 \leq W < 60$ のときに $E > 0.27W + 21.8$ となる数値、 $60 \leq W \leq 95$ のときに $E > 3.7W - 184$ となる数値である場合には、硬化物の層が硬すぎて、発泡層の形成が効果的に起こらないので、やはり十分な難燃化を達成しにくくなる。

【0022】

上記曲げ弾性率 E のより好ましい値は、 $30 \leq W < 60$ のときに $0.015W + 7.1 \leq E \leq 0.27W + 6.8$ となる数値、 $60 \leq W \leq 95$ のときに $0.30W - 10 \leq E \leq 3.7W - 199$ となる数値である。

【0023】

また、本発明のエポキシ樹脂組成物(1)では、その硬化物中の無機質充填剤(C)の含有量 W (重量%) が、 $30 \leq W \leq 95$ の領域に含まれることが好ましい。上記含有量 W が $W < 30$ の領域に含まれる場合には、発泡層が柔らかすぎて壊れやすく、発泡層の形成が効果的に起こらないので、十分な難燃化を達成しにくくなる。一方、上記含有量 W が $W > 95$ の領域に含まれる場合には、硬化物の層が硬すぎて、発泡層の形成が効果的に起こらないので、やはり十分な難燃化を達成しにくくなる。さらに、上記無機質充填剤(C)の含有量 W のより好ましい値は、 $30 \leq W < 87$ の領域に含まれる数値である。 $W \geq 87$ の場合には、エポキシ樹脂組成物の成形性が低下するので好ましくない場合がある。

【0024】

本発明のエポキシ樹脂組成物(2)は、前記成分(A)～(D)を必須成分とし、かつ、該組成物を硬化させてなる硬化物中の無機質充填剤(C)の含有量を W (重量%) とし、かつ、前記硬化物を計り入れた耐熱性容器を、一定流量の不活性ガスを用いてその雰囲気を不活性状態にした管状炉内にセットして、 $700 \pm 10^\circ\text{C}$ で10分間、前記硬化物を熱分解させた時に発生する一酸化炭素及び二酸化炭素の前記硬化物に対する重量割合を q_1 (重量%)、この熱分解が終了し

た時の残渣、すなわち前記硬化物中の樹脂成分（無機質充填剤（C）以外の成分）のうちで熱分解せずに残った炭化物と無機質充填剤の前記硬化物に対する重量割合を q_2 （重量％）、前記硬化物に含まれる前記樹脂成分の前記硬化物に対する重量割合を q_3 （重量％）としたときに、下記式

$$Q_1 \text{ (重量\%)} = (q_1 / q_3) \times 100$$

$$Q_2 \text{ (重量\%)} = \{ (100 - q_1 - q_2) / q_3 \} \times 100$$

で表される値 Q_1 及び Q_2 が、それぞれ $Q_1 \geq 5$ 、 $5 \leq Q_2 \leq 50$ の数値を示すものである。

【0025】

ここで、前記値 Q_1 は、樹脂成分から発生する一酸化炭素及び二酸化炭素、すなわち分解ガス中の非有機成分（難燃成分）の樹脂成分に対する重量割合に該当し、前記値 Q_2 は、樹脂成分から発生する一酸化炭素及び二酸化炭素以外のガス成分、すなわち、主として分解ガス中の有機成分（可燃成分）の樹脂成分に対する重量割合に該当する。また、樹脂成分とは、エポキシ樹脂、フェノール系樹脂（硬化剤）及び有機成分の添加剤（離型剤、カップリング剤、カーボンブラック等）を意味する。

【0026】

これに対し、前記値 Q_1 及び Q_2 が、 $Q_1 < 5$ 及び $Q_2 < 5$ の領域に含まれる場合には、硬化物の樹脂層の発泡が不十分で、硬化物を難燃化するのに十分な発泡層が形成されないため、難燃性が低下する。前記値 Q_2 が $Q_2 > 50$ の領域に含まれる場合には、分解ガス中の可燃成分の割合が高いために、分解ガスに二次的に着火して燃焼が継続しやすくなるので、発泡層が形成されても、エポキシ樹脂硬化物の難燃性が低下する傾向がある。上記 Q_1 及び Q_2 のより好ましい値は、それぞれ $Q_1 \geq 10$ 、 $5 \leq Q_2 \leq 45$ となる数値である。

【0027】

本発明のエポキシ樹脂組成物（3）は、前述した本発明のエポキシ樹脂組成物（1）及び（2）、双方の構成要件及び作用効果を備えたものである。この場合、本発明のエポキシ樹脂組成物（3）において、前記値E、W、 Q_1 及び Q_2 に関しては、本発明のエポキシ樹脂組成物（1）及び（2）に関して述べたのと同様

である。

【0028】

本発明のエポキシ樹脂組成物(1)～(4)は、芳香族類及び／又は多芳香族類をその硬化物の架橋構造中に含むことが好ましく、これによって硬化物の難燃性、耐熱性、耐湿性がより向上する。

【0029】

また、上記芳香族類及び／又は多芳香族類は、フェニル誘導体及びビフェニル誘導体から選ばれる1種以上であることが特に好ましく、これによって硬化物の難燃性、耐熱性、耐湿性がより一層向上する。

【0030】

本発明のエポキシ樹脂組成物において、エポキシ樹脂(A)、フェノール系樹脂(B)、無機質充填剤(C)及び硬化促進剤(D)としては、例えば下記のものを用いることができるが、これらに限定されるものではない。

【0031】

エポキシ樹脂(A)としては、エポキシ樹脂硬化物の架橋構造中に芳香族類及び／又は多芳香族類を含ませる点、好ましくは、フェニル誘導体及びビフェニル誘導体の1種以上を含ませる点で、分子中に芳香族類及び／又は多芳香族類を含むエポキシ樹脂、好ましくは、エポキシ基を持たないフェニル誘導体、ビフェニル誘導体及び3～4個のエポキシ基が結合した芳香族類の1種以上を含むエポキシ樹脂を特に好適に用いることができる。この場合、エポキシ基を持たないフェニル誘導体を含むエポキシ樹脂としては、例えば後述する式(1)のフェノールフェニルアラルキルエポキシ樹脂等が挙げられ、ビフェニル誘導体を含むエポキシ樹脂としては、例えば後述する式(2)のフェノールビフェニルアラルキルエポキシ樹脂、式(4)のビフェニル-4, 4'-ジグリシジルエーテルエポキシ樹脂と3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニル-4, 4'-ジグリシジルエーテルエポキシ樹脂との組み合わせ等が挙げられ、3～4個のエポキシ基が結合した芳香族類を含むエポキシ樹脂としては、例えば後述する式(3)のテトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂等が挙げられる。また、分子中に多芳香族類を含有するエポキシ樹脂の中で、ナフタレン誘導体を含むナフトールアラルキル型

エポキシ樹脂等を用いてもよい。さらに、分子中に芳香族類を含有するエポキシ樹脂の中で、例えば後述する式(8)のビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂及びこれらの類縁体を用いてもよい。エポキシ樹脂(A)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0032】

フェノール系樹脂(B)としては、エポキシ樹脂硬化物の架橋構造中に芳香族類及び／又は多芳香族類を含ませる点、好ましくは、フェニル誘導体及びビフェニル誘導体の1種以上を含ませる点で、分子中に芳香族類及び／又は多芳香族類を含むフェノール系樹脂、好ましくは、水酸基を持たないフェニル誘導体及びビフェニル誘導体の1種以上を含むフェノール系樹脂を特に好適に用いることができる。この場合、水酸基を持たないフェニル誘導体を含むフェノール系樹脂としては、例えば後述する式(9)のフェノールフェニルアラルキル樹脂等が挙げられ、水酸基を持たないビフェニル誘導体を含むフェノール系樹脂としては、例えば後述する式(10)、(13)のフェノールビフェニルアラルキル樹脂等が挙げられる。また、分子中に多芳香族類を含有するフェノール系樹脂の中で、ナフタレン誘導体を含むナフトールアラルキル型樹脂等を用いてもよい。フェノール系樹脂(B)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。この中でも特に難燃性の点でフェノールビフェニルアラルキル樹脂が好ましい。

【0033】

この場合、前述した分子中に芳香族類及び／又は多芳香族類を含むエポキシ樹脂は、総エポキシ樹脂中に30～100重量%含まれることが難燃性向上の点で好ましい。同様に、前述した分子中に芳香族類及び／又は多芳香族類を含むフェノール系樹脂は、総フェノール系樹脂中に30～100重量%含まれることが難燃性向上の点で好ましい。

【0034】

さらに、総エポキシ樹脂のエポキシ基数(E_p)に対する総フェノール系樹脂のフェノール性水酸基数(OH)の比(OH/E_p)が、 $1.0 \leq (OH/E_p)$

) ≤ 2.5 であると、これらを硬化させてなる硬化物の難燃性を向上する上でより適当である。前記 (OH/Ep) が、 $(OH/Ep) < 1.0$ であると、前記硬化物の熱分解又は着火時に、前記硬化物中のエポキシ樹脂とフェノール系樹脂が形成している架橋構造中に残余しているエポキシ基に由来するアリルアルコール等の可燃成分の発生量が増加することから、難燃性の向上を阻害する可能性がある。また、 $(OH/Ep) > 2.5$ の場合には、前記エポキシ樹脂組成物を硬化させてなる硬化物の架橋密度が低くなりすぎるために、この樹脂組成物の硬化が不十分となり、前記硬化物の耐熱性や強度が不十分となる場合がある。

【0035】

無機質充填剤 (C) としては、半導体封止樹脂に一般に使用されているものを広く使用することができ、例えば、熔融シリカ粉末、結晶シリカ粉末、アルミナ粉末、窒化ケイ素、ガラス繊維等が挙げられる。無機質充填剤 (C) は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を混合して用いてもよい。

【0036】

硬化促進剤 (D) としては、半導体封止樹脂に一般に使用されているものを広く使用することができ、エポキシ基とフェノール性水酸基との硬化反応を促進させるものであればよく、例えば、トリフェニルホスフィン、2-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ (5, 4, 0) ウンデセン-7 等が挙げられる。硬化促進剤 (D) は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を混合して用いてもよい。

【0037】

さらに、本発明のエポキシ樹脂組成物には、前記成分 (A) ~ (D) の他に、必要に応じて、カーボンブラック等の着色剤、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤、シリコンオイル、シリコンゴム等の低応力成分、天然ワックス、合成ワックス、高級脂肪酸及びその金属塩類、パラフィン等の離型剤といった各種添加剤を適宜配合しても差し支えない。

【0038】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、例えば、構成材料をリボンブレンダーやヘンシェルミキサーなどで予備混練した後、加熱ロールやニーダーなどを用いて混合

することで製造することができる。そして、このエポキシ樹脂組成物を、必要に応じて有機溶媒や水分を脱気してから、トランスファー成型機や加熱プレス成型機によって所定の成形条件で加熱して、架橋反応を起こさせて硬化させることで、高度な難燃性を有するエポキシ樹脂硬化物の成形体を得ることができる。

【0039】

本発明の半導体装置は、本発明のエポキシ樹脂組成物を用いて半導体等の電子部品を封止したものである。この場合、本発明の半導体装置としては、例えば、半導体素子をリードフレームのダイパッド上に搭載し、これらをワイヤーボンディングして接続したものを樹脂で封止してなる半導体装置、リードオンチップ方式の樹脂封止型半導体装置、ボールグリッドアレイの樹脂封止型半導体装置等を挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、本発明の半導体装置は、半導体等の電子部品を本発明のエポキシ樹脂組成物で封止したものを全て包含する。

【0040】

【実施例】

次に、実施例により本発明を具体的に示すが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。以下の実施例及び比較例において、[%]とは[重量%]を意味する。

【0041】

実施例及び比較例で用いたエポキシ樹脂、フェノール系樹脂の略号及び構造を、まとめて以下に示す。

- ・エポキシ樹脂1：下記式(1)のフェノールフェニルアラキルエポキシ樹脂
($n = 0 \sim 10$ 、軟化点 55°C 、エポキシ当量 238 g/eq)
- ・エポキシ樹脂2：下記式(2)のフェノールビフェニルアラキルエポキシ樹脂
($n = 0 \sim 10$ 、軟化点 57°C 、エポキシ当量 274 g/eq)
- ・エポキシ樹脂3：下記式(3)のテトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂を主成分とするエポキシ樹脂組成物
(軟化点 92°C 、エポキシ当量 203 g/eq)

・エポキシ樹脂4：下記式(4)のビフェニル-4, 4'-ジグリシジルエーテルエポキシ樹脂と3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニル-4, 4'-ジグリシジルエーテルエポキシ樹脂との組み合わせを主成分とするエポキシ樹脂組成物

(融点111℃、エポキシ当量170 g/e q)

・エポキシ樹脂5：下記式(5)のクレゾールノボラックエポキシ樹脂

(n=0~10、軟化点68℃、エポキシ当量194 g/e q)

・エポキシ樹脂6：下記式(6)のジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂

(n=0~10、軟化点56℃、エポキシ当量241 g/e q)

・エポキシ樹脂7：下記式(7)のビスフェノールA型エポキシ樹脂と臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂との組み合わせ

(n=0~10、軟化点70℃、エポキシ当量357 g/e q、臭素含有率=臭素/エポキシ樹脂=20重量%)

・エポキシ樹脂8：下記式(8)のビスフェノールA型エポキシ樹脂

(n=0~0.8、25℃の粘度6500 cps、エポキシ当量176 g/e q)

【0042】

・フェノール系樹脂1：下記式(9)のフェノールフェニルアラキル樹脂

(n=0~10、軟化点83℃、水酸基当量175 g/e q)

・フェノール系樹脂2：下記式(10)のフェノールビフェニルアラキル樹脂

(n=0~10、軟化点120℃、水酸基当量208 g/e q)

・フェノール系樹脂3：下記式(11)のフェノールノボラック樹脂

(n=0~10、軟化点106℃、水酸基当量106 g/e q)

・フェノール系樹脂4：下記式(12)のジシクロペンタジエン型フェノール樹脂

(n=0~10、軟化点92℃、水酸基当量170 g/e q)

・フェノール樹脂5：下記式(13)のフェノールビフェニルアラキル樹脂

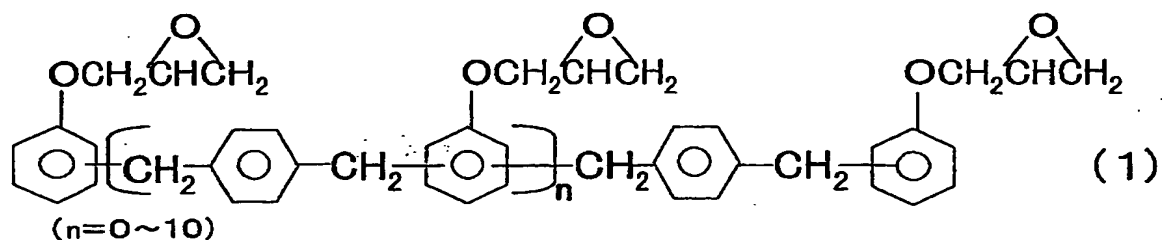
(n=0~2、軟化点100℃、水酸基当量196 g/e q)

・アミン系硬化剤1：下記式(14)のジアミノジフェニルメタン

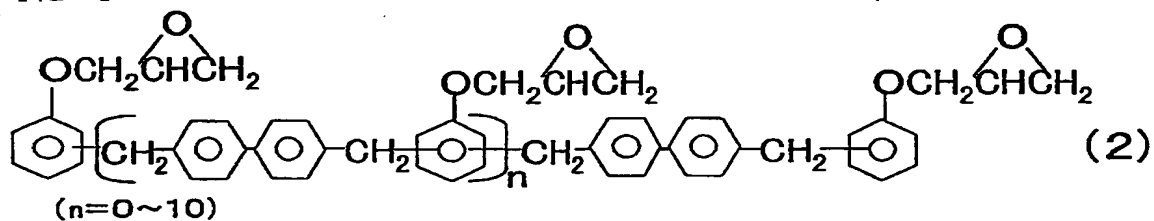
(軟化点 89℃、活性水素当量 49.5 g/eq)

【0043】

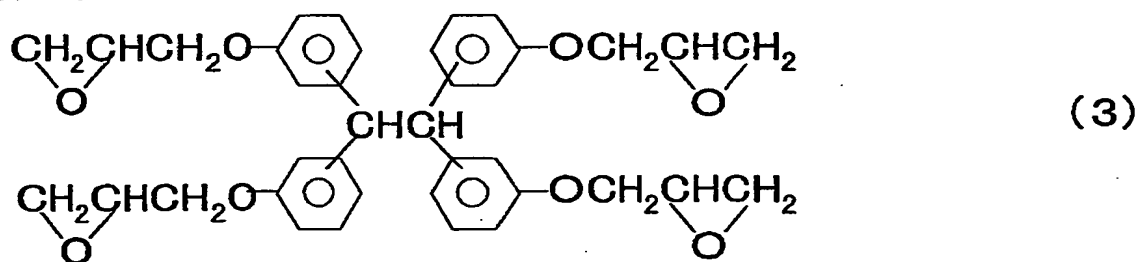
【化1】



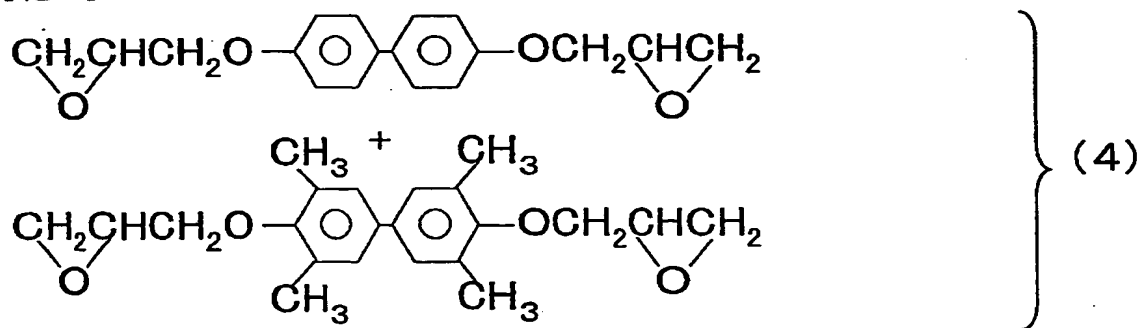
【化2】



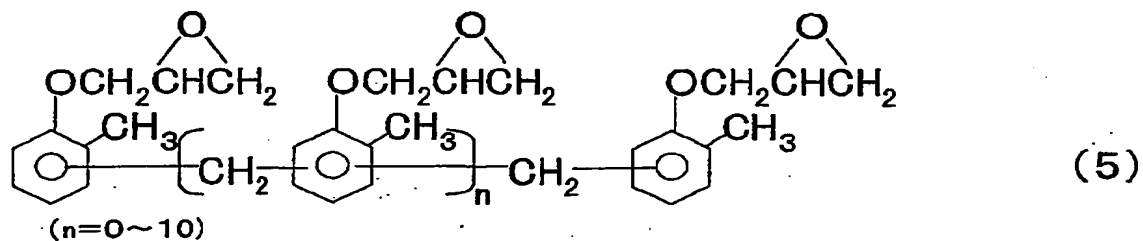
【化3】



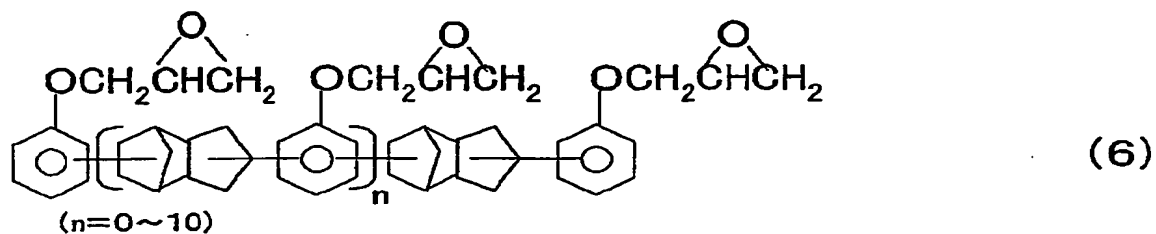
【化4】



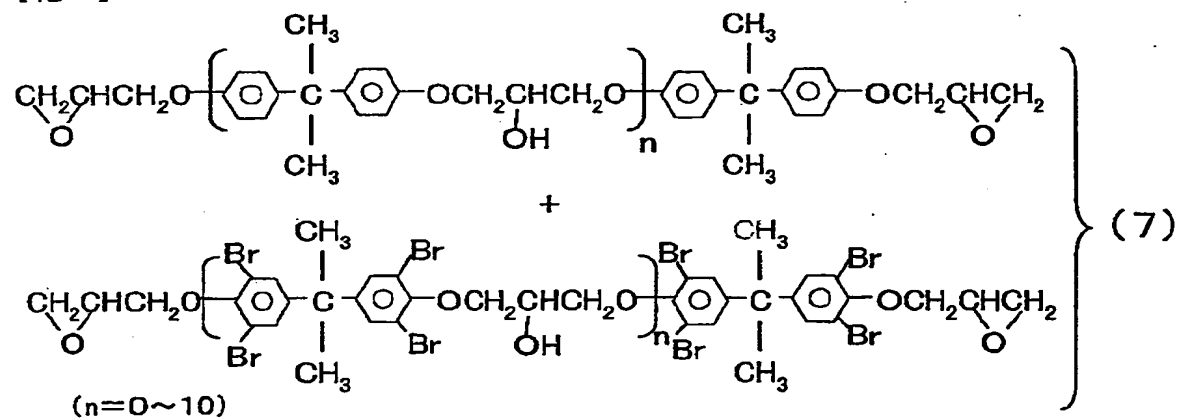
【化 5】



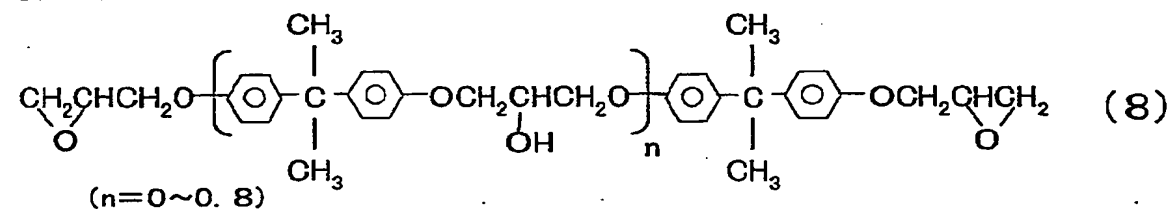
【化 6】



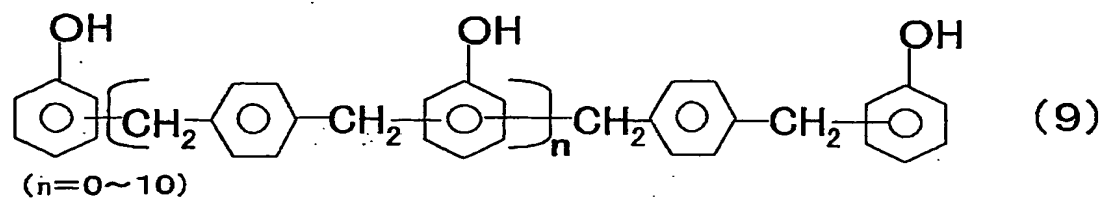
【化 7】



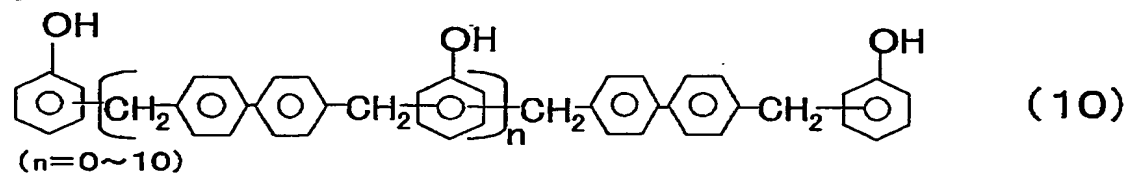
【化 8】



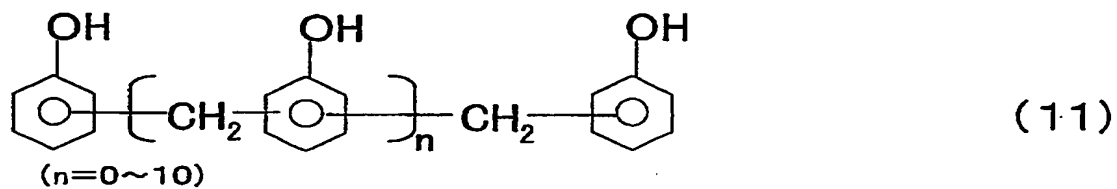
【化 9】



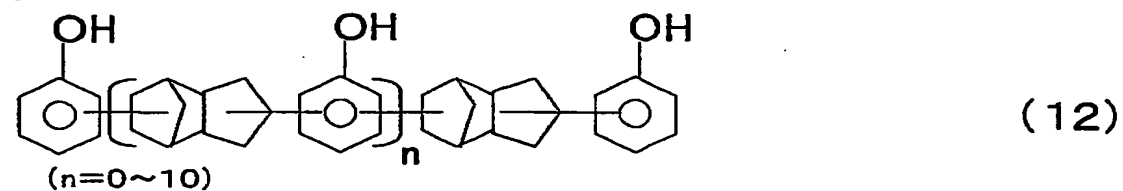
【化 10】



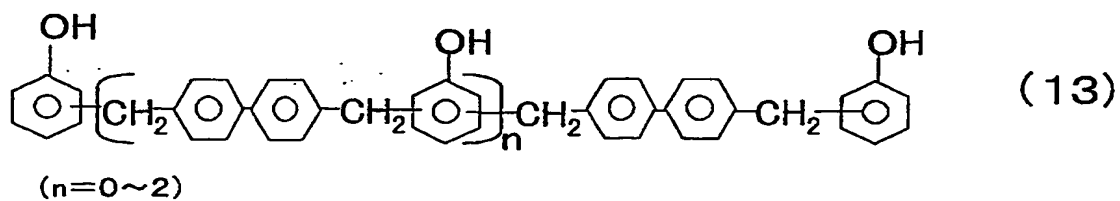
【化 11】



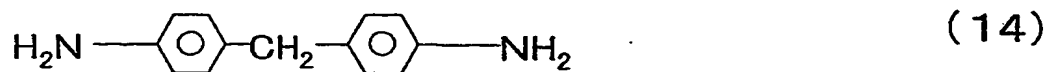
【化 12】



【化 13】



【化 14】



【0044】

なお、実施例1, 2, 5, 6, 9, 10, 13, 14, 18, 21, 22、比較例1~5, 11, 12で用いた溶融破碎シリカは、平均粒径 $15\mu\text{m}$ 、比表面積 $2.2\text{m}^2/\text{g}$ である。また、実施例3, 4, 7, 8, 11, 12, 15, 16, 17, 19, 20, 23、比較例6~10, 13~15で用いた溶融球状シリカは、平均粒径 $22\mu\text{m}$ 、比表面積 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ である。

【0045】

[実施例1]

エポキシ樹脂4を16.58%、フェノール系樹脂2を20.23%、溶融破碎シリカ粉末60.0%、カルナバワックス0.51%、トリフェニルホスフィン(T. P. P.)0.40%、シランカップリング剤1.57%及びカーボンブラック0.71%を、常温で予備混合した後、 100°C のロール上で約5分間混練したものを、冷却後粉碎して樹脂組成物とした。

【0046】

上記実施例1に示した樹脂組成物を錠剤状に固めたもの(タブレット)を、所定の条件(シングルプランジャータイプのトランスファー成形機、成形温度 175°C 、タブレット予熱 85°C 、成形時間120秒、注入時間15秒、注入圧力 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ (実行圧))で成形した後、後硬化(175°C 、4時間)させて硬化物を得た。

【0047】

前記硬化物を用いて、JIS K6911に従って曲げ弾性率測定用の成形板を、UL94難燃規格に従って難燃性試験用の成形板をそれぞれ作成した。前記成形板を用いて、曲げ弾性率の測定及び難燃性試験を行った。難燃性試験後の成形板は切削、加工して断面の観察を反射蛍光顕微鏡で行った。また、前記硬化物を用いてガス分析(Q_1 及び Q_2 の測定)を行った。

【0048】

耐半田クラック性は、 $7.5\text{mm}\times 7.5\text{mm}\times 350\mu\text{m}$ のシリコン製チップを、上記実施例1に示した樹脂組成物を錠剤状に固めたもの(タブレット)を用いて、所定の条件(シングルプランジャータイプのトランスファー成形機、成形温度 175°C 、タブレット予熱 85°C 、成形時間120秒、注入時間15秒、

注入圧力 100 kg/cm^2 (実行圧)) で封入して得られた 80ピン QFP 型 ($14 \times 20 \times 2.7 \text{ mm}$) の半導体装置を、後硬化 (175°C 、4 時間) させたものを用いて評価した。

【0049】

耐湿性及び耐配線腐食性は、線幅及び線間隔 $10 \mu\text{m}$ のアルミニウム製の配線 (但し、パッド部は一辺 $70 \mu\text{m}$ 角) を施した $3.0 \text{ mm} \times 3.5 \text{ mm} \times 350 \mu\text{m}$ のシリコン製チップを、16ピン DIP 用の 42 アロイ (ニッケル 42%、コバルト・クロム 約 1%、残りが鉄の合金) のフレームにマウントした後、前記パッド部に直径が $28 \mu\text{m}$ の金線をワイヤボンドしたものを、上記実施例 1 に示した樹脂組成物を錠剤状に固めたもの (タブレット) を用いて、所定の条件 (シングルプランジャータイプのトランスファー成形機、成形温度 175°C 、タブレット予熱 85°C 、成形時間 120 秒、注入時間 15 秒、注入圧力 100 kg/cm^2 (実行圧)) で封入して得られた 16ピン DIP 型 ($18 \times 5 \times 3 \text{ mm}$) の半導体装置を、後硬化 (175°C 、4 時間) させたものを用いて評価した。

【0050】

[実施例 21]

エポキシ樹脂 8 を 32.07%、フェノール系樹脂 5 を 35.59%、溶融破碎シリカ粉末 30.0%、1,8-ジアザビスクロ (5,4,0) ウンデセン-7 (D. B. U) 0.34%、シランカップリング剤 2.0% を、回分式の攪拌機で混合しながら加熱溶解した後、真空脱泡して樹脂組成物を得た。前記のようにして得られた樹脂組成物を、減圧状態の鋳型に注型した後、所定の条件 ($80^\circ\text{C} \times 2 \text{ 時間} + 120^\circ\text{C} \times 2 \text{ 時間} + 200^\circ\text{C} \times 5 \text{ 時間}$) で硬化させて硬化物を得た。

【0051】

[比較例 11]

エポキシ樹脂 8 を 53.09%、アミン系硬化剤 1 を 14.91%、溶融破碎シリカ粉末 30.0%、シランカップリング剤 2.0% を、回分式の攪拌機で混合しながら加熱・溶解した後、真空脱泡して樹脂組成物を得た。前記のようにして得られた樹脂組成物を、減圧状態の鋳型に注型した後、所定の条件 ($80^\circ\text{C} \times$

2時間+120℃×2時間+200℃×5時間)で硬化させて硬化物を得た。

【0052】

前記実施例21及び比較例11の硬化物を用いて、JIS K6911に従って曲げ弾性率測定用の成形板を、UL94難燃規格に従って難燃性試験用の成形板をそれぞれ作成した。前記成形板を用いて、曲げ弾性率の測定及び難燃性試験を行った。難燃性試験後の成形板は切削、加工して断面の観察を反射蛍光顕微鏡で行った。また、前記硬化物を用いてガス分析(Q_1 及び Q_2 の測定)を行った。

【0053】

以下に、各試験項目とその評価基準をまとめて示す。

曲げ弾性率測定

240℃での曲げ弾性率E(kgf/mm²)の測定試験をJISK6911に準拠して行った。評価基準は下記の通りとした。

○印…Eの数値が前記の領域内=自己消火機能が発現

×印…Eの数値が前記の領域外=燃焼が継続

【0054】

難燃性試験

UL-94垂直試験を行って難燃性を評価した。以下に試験の手順を示す。成形板(長さ127mm×幅12.7mm×厚み1.6mm)の長さ方向と地面が垂直になるように、サンプル支持具(クランプ)で成形板を固定する。次に、クランプと反対側の成形板の端面にバーナーで10秒間接炎した後、バーナーを遠ざけて成形板上に炎が残っている時間(残炎時間、秒)を測定する(一回目の残炎時間=F1)。この炎が消えたら、再度バーナーで10秒間接炎した後、バーナーを遠ざけて、一回目と同じように残炎時間(二回目の残炎時間=F2)を測定する。この試験を、一つのエポキシ樹脂硬化物につき5枚の成形板を用いて行い、難燃性を評価した。ただし、難燃性の判定基準を最高のものから最低のものの順に並べると、UL94V-0、V-1、V-2、NOTV-2の順番になる。

【0055】

(UL94V-0)

- ・ $\Sigma F \leq 50$ 秒 ($\Sigma F = 5$ 枚の成形板を用いて行った試験の残炎時間の合計)
- ・ $F_{max} \leq 10$ 秒 ($F_{max} =$ 試験で得られた $F1$ 又は $F2$ の中で最長の残炎時間)
- ・ ドリップ (接炎により硬化物が液滴れする現象) なし、クランプまで燃えない。

(UL94V-1)

- ・ $\Sigma F \leq 250$ 秒、 $F_{max} \leq 30$ 秒、ドリップなし、クランプまで燃えない。

(UL94V-2)

- ・ $\Sigma F \leq 250$ 秒、 $F_{max} \leq 30$ 秒、ドリップあり、クランプまで燃えない。

(UL94NOTV-2)

- ・ $\Sigma F > 250$ 秒、 $F_{max} > 30$ 秒、クランプまで燃えきる。

【0056】

燃焼後の成形板断面の反射蛍光顕微鏡による観察

○印…発泡層の形成あり。

×1印…発泡層の形成なし、クラック (亀裂) が発生。

×2印…発泡層の形成なし、硬化物が溶融。

【0057】

耐半田クラック性の評価試験

80ピンQFP型に封止したテスト用の半導体装置10個を、高温高湿度条件、すなわち、85℃、85%に所定時間 (80時間、120時間) 暴露した後、IRリフローを240℃、10秒の条件で3回行って、クラック (内部クラックと外部クラック) の発生の有無を超音波探査映像装置で観察した。この結果から、クラックが発生したパッケージ数を測定し、これを耐半田クラック性の指標とした。すなわち、この数が少ないほど耐半田クラック性に優れているといえる。

【0058】

耐湿性の評価試験

16ピンDIP型に封止したテスト用の半導体装置10個を用いて、125℃

、100RH%、所定時間（100時間、200時間）、印可電圧20Vの条件で、プレッシャー・クッカー・バイアス（PCBT）試験を行い、回路のオープン不良が発生した装置の個数を不良率とし、これを耐湿性の指標とした。すなわち、この数値が低いほど耐湿性に優れているといえる。

【0059】

耐配線腐食性の評価試験

16ピンDIP型に封止したテスト用の半導体装置10個を、185℃の恒温槽で所定時間（500時間、720時間）の処理をした後、この装置のチップを挟んで左右対称の位置にある各ピン間の抵抗値を測定し（計8点）、これらの平均値を求めた。この数値と上記処理を施していない装置の抵抗値（ブランク）との差が、ブランクに対して20%以上の場合に、その装置を不良とみなした。ここでは、不良とみなされた装置の個数を不良率とし、これを耐配線腐食性の指標とした。すなわち、この数値が低いほど耐配線腐食性に優れているといえる。

【0060】

ガス分析（ Q_1 及び Q_2 の測定）

無機質充填剤の含有量がW（重量%）の硬化物（ここでは0.1g）を計り入れた磁性ボートを、管状炉（LINDOBERG社製）内にセットして、熱分解温度：700±10℃、熱分解時間：10分間、雰囲気ガス：窒素（ N_2 ）、雰囲気ガス供給量：0.5L/minの条件で、硬化物を熱分解させた時に発生するガス成分をガスバッグに採取して、ガスクロマトグラフィー／熱伝導度検出器（GC/TCD）で、硬化物の単位重量あたりに発生した一酸化炭素及び二酸化炭素の重量割合 q_1 （重量%）を定量し、さらに熱分解が終了した時の硬化物に対する残渣、すなわち樹脂成分（例：エポキシ樹脂、フェノール系樹脂、カルナバワックス、T. P. P. シランカップリング剤、カーボンブラック）のうちで分解せずに残った炭化物と無機質充填剤の重量割合 q_2 （重量%）を秤量した。硬化物に含まれる無機質充填剤（C）以外の成分（前記樹脂成分）の重量割合を q_3 （重量%）としたときに、下記式

$$Q_1 \text{ (重量\%)} = (q_1 / q_3) \times 100$$

$$Q_2 \text{ (重量\%)} = \{ (100 - q_1 - q_2) / q_3 \} \times 100$$

で表される値 Q_1 及び Q_2 をそれぞれ算出した。

【0061】

[実施例 2～20、23、比較例 1～10、13～15]

表 1～表 8 の配合に従い、実施例 1 と同様の方法で各試料を作製したのち、実施例 1 と同様の方法で各種特性を評価した。評価結果を表 1～表 8 及び図 1 に示す。

【0062】

[実施例 22]

表 5 の配合に従い、実施例 21 と同様の方法で各試料を作成したのち、実施例 21 と同様の方法で各種特性を評価した。評価結果を表 5 及び図 1 に示す。

【0063】

[比較例 12]

表 8 の配合に従い、比較例 11 と同様の方法で各試料を作成したのち、比較例 11 と同様の方法で各種特性を評価した。評価結果を表 8 及び図 1 に示す。

【0064】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
エポキシ樹脂1(wt%)				
エポキシ樹脂2(wt%)				
エポキシ樹脂3(wt%)				
エポキシ樹脂4(wt%)	16.58	12.22	7.87	6.42
エポキシ樹脂5(wt%)				
エポキシ樹脂6(wt%)				
エポキシ樹脂7(wt%)				
フェノール系樹脂1(wt%)				
フェノール系樹脂2(wt%)	20.23	14.91	9.61	7.83
フェノール系樹脂3(wt%)				
フェノール系樹脂4(wt%)				
OH/Ep	1.0	1.0	1.0	1.0
溶融破砕シリカ(wt%)	60.0	70.5		
溶融球状シリカ(wt%)			81.0	84.5
カルナバワックス(wt%)	0.51	0.38	0.24	0.20
T. P. P. (wt%)	0.40	0.30	0.19	0.16
シランカップリング剤(wt%)	1.57	1.16	0.75	0.61
カーボンブラック(wt%)	0.71	0.53	0.34	0.28
240℃の曲げ弾性率 (kgf/mm ²)	○ 28.0	○ 54.3	○ 72.4	○ 84.8
難燃性 ΣF(秒)	V-0 50	V-0 47	V-0 40	V-0 32
燃焼後の断面観察	○	○	○	○
耐半田クラック性 (数)	80時間	未実施	0	0
	120時間	未実施	2	1
耐湿性: 不良率(個)	100時間	0	0	0
	200時間	4	3	1
耐配線腐食性: 不良率(個)	500時間	未実施	0	0
	720時間	未実施	3	2
Q ₁ (wt%)	8	7	8	8
Q ₂ (wt%)	45	45	44	45

【表 2】

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
エポキシ樹脂1 (wt%)				
エポキシ樹脂2 (wt%)				
エポキシ樹脂3 (wt%)	18.22	13.43	8.65	7.05
エポキシ樹脂4 (wt%)				
エポキシ樹脂5 (wt%)				
エポキシ樹脂6 (wt%)				
エポキシ樹脂7 (wt%)				
フェノール系樹脂1 (wt%)				
フェノール系樹脂2 (wt%)	18.59	13.70	8.83	7.20
フェノール系樹脂3 (wt%)				
フェノール系樹脂4 (wt%)				
OH/Ep	1.0	1.0	1.0	1.0
溶融破砕シリカ (wt%)	60.0	70.5		
溶融球状シリカ (wt%)			81.0	84.5
カルナバワックス (wt%)	0.51	0.38	0.24	0.20
T. P. P. (wt%)	0.40	0.30	0.19	0.16
シランカップリング剤 (wt%)	1.57	1.16	0.75	0.61
カーボンブラック (wt%)	0.71	0.53	0.34	0.28
240℃の曲げ弾性率 (kgf/mm ²)	○ 29.0	○ 67.9	○ 106.1	○ 119.0
難燃性 Σ F (秒)	V-0 35	V-0 28	V-0 20	V-0 17
燃焼後の断面観察	○	○	○	○
耐半田クラック性 (数)	80時間 未実施	0 3	0 1	0 0
耐湿性: 不良率 (個)	100時間 200時間	0 4	0 3	0 2
耐配線腐食性: 不良率 (個)	500時間 720時間	未実施 未実施	0 2	0 1
Q ₁ (wt%)	9	8	9	9
Q ₂ (wt%)	43	44	44	43

【表 3】

	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
エポキシ樹脂1 (wt%)	21.16	15.59	10.05	8.19
エポキシ樹脂2 (wt%)				
エポキシ樹脂3 (wt%)				
エポキシ樹脂4 (wt%)				
エポキシ樹脂5 (wt%)				
エポキシ樹脂6 (wt%)				
エポキシ樹脂7 (wt%)				
フェノール系樹脂1 (wt%)	15.65	11.54	7.43	6.06
フェノール系樹脂2 (wt%)				
フェノール系樹脂3 (wt%)				
フェノール系樹脂4 (wt%)				
OH/Ep	1.0	1.0	1.0	1.0
溶融破砕シリカ (wt%)	60.0	70.5		
溶融球状シリカ (wt%)			81.0	84.5
カルナバワックス (wt%)	0.51	0.38	0.24	0.20
T. P. P. (wt%)	0.40	0.30	0.19	0.16
シランカップリング剤 (wt%)	1.57	1.16	0.75	0.61
カーボンブラック (wt%)	0.71	0.53	0.34	0.28
240℃の曲げ弾性率 (kgf/mm ²)	○ 16.7	○ 31.4	○ 49.1	○ 62.0
難燃性 ΣF(秒)	V-0 21	V-0 18	V-0 14	V-0 10
燃焼後の断面観察	○	○	○	○
耐半田クラック性 (数)	80時間	未実施	0	0
	120時間	未実施	2	1
耐湿性: 不良率(個)	100時間	0	0	0
	200時間	4	3	1
耐配線腐食性: 不良率(個)	500時間	未実施	0	0
	720時間	未実施	2	1
Q ₁ (wt%)	10	11	10	11
Q ₂ (wt%)	38	37	37	39

【表 4】

		実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17
エポキシ樹脂1(wt%)						
エポキシ樹脂2(wt%)		20.91	15.41	9.93	8.10	6.66
エポキシ樹脂3(wt%)						
エポキシ樹脂4(wt%)						
エポキシ樹脂5(wt%)						
エポキシ樹脂6(wt%)						
エポキシ樹脂7(wt%)						
フェノール系樹脂1(wt%)						
フェノール系樹脂2(wt%)		15.90	11.72	7.55	6.15	7.59
フェノール系樹脂3(wt%)						
フェノール系樹脂4(wt%)						
OH/Ep		1.0	1.0	1.0	1.0	1.5
溶融破砕シリカ(wt%)		60.0	70.5			
溶融球状シリカ(wt%)				81.0	84.5	84.5
カルナバワックス(wt%)		0.51	0.38	0.24	0.20	0.20
T. P. P. (wt%)		0.40	0.30	0.19	0.16	0.16
シランカップリング剤(wt%)		1.57	1.16	0.75	0.61	0.61
カーボンブラック(wt%)		0.71	0.53	0.34	0.28	0.28
240℃の曲げ弾性率 (kgf/mm ²)		○ 14.0	○ 28.2	○ 46.8	○ 59.7	○ 39.8
難燃性 ΣF(秒)		V-0 14	V-0 11	V-0 7	V-0 5	V-0 2
燃焼後の断面観察		○	○	○	○	○
耐半田クラック性 (数)	80時間	未実施	0	0	0	0
	120時間	未実施	2	0	0	1
耐湿性: 不良率(個)	100時間	0	0	0	0	0
	200時間	3	2	1	0	1
耐配線腐食性: 不良率(個)	500時間	未実施	0	0	0	0
	720時間	未実施	1	0	0	1
Q ₁ (wt%)		11	12	11	11	8
Q ₂ (wt%)		40	39	41	40	41

【表 5】

	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23
エポキシ樹脂1(wt%)						
エポキシ樹脂2(wt%)	12.54	6.60	5.4			5.23
エポキシ樹脂3(wt%)	2.51	1.32	1.08			
エポキシ樹脂4(wt%)						
エポキシ樹脂5(wt%)						
エポキシ樹脂6(wt%)						
エポキシ樹脂7(wt%)						
エポキシ樹脂8(wt%)				32.07	25.00	
フェノール系樹脂1(wt%)						
フェノール系樹脂2(wt%)	12.08	6.33	7.77			3.97
フェノール系樹脂3(wt%)						
フェノール系樹脂4(wt%)						
フェノール系樹脂5(wt%)				35.59	27.74	
アミン系硬化剤1(wt%)						
OH/Ep	1.0	1.0	1.5	1.0	1.0	1.0
溶融破碎シリカ(wt%)	70.5			30.0	45.0	
溶融球状シリカ(wt%)		84.5	84.5			90.0
カルナバワックス(wt%)	0.38	0.20	0.20			0.13
T. P. P. (wt%)	0.30	0.16	0.16			0.10
D. B. U(wt%)				0.34	0.26	
シランカップリング剤(wt%)	1.16	0.61	0.61	2.0	2.0	0.39
カーボンブラック(wt%)	0.53	0.28	0.28			0.18
240℃の曲げ弾性率 (kgf/mm ²)	○ 42.3	○ 77.1	○ 55.5	○ 11.3	○ 12.9	○ 81.0
難燃性 ΣF(秒)	V-0 15	V-0 9	V-0 7	V-1 62	V-1 53	V-0 4
燃焼後の断面観察	○	○	○	○	○	○
耐半田クラック性 (数)	80時間	0	0	0	未実施	未実施
	120時間	2	1	2	未実施	未実施
耐湿性: 不良率(個)	100時間	0	0	0	未実施	未実施
	200時間	3	0	2	未実施	未実施
耐配線腐食性: 不良率	500時間	0	0	0	未実施	未実施
	720時間	3	0	2	未実施	未実施
Q ₁ (wt%)	9	9	8	7	6	11
Q ₂ (wt%)	42	42	43	44	45	41

【表 6】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
エポキシ樹脂1 (wt%)						
エポキシ樹脂2 (wt%)						
エポキシ樹脂3 (wt%)						
エポキシ樹脂4 (wt%)						
エポキシ樹脂5 (wt%)		26.76	23.80		17.54	
エポキシ樹脂6 (wt%)				21.60		15.92
エポキシ樹脂7 (wt%)						
フェノール系樹脂1 (wt%)						
フェノール系樹脂2 (wt%)						
フェノール系樹脂3 (wt%)		14.62	13.01		9.59	
フェノール系樹脂4 (wt%)				15.21		11.21
OH/Ep		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
溶融破砕シリカ (wt%)		55.0	60.0	60.0	70.5	70.5
溶融球状シリカ (wt%)						
カルナバワックス (wt%)		0.58	0.51	0.51	0.38	0.38
T. P. P. (wt%)		0.46	0.40	0.40	0.30	0.30
シランカップリング剤 (wt%)		1.77	1.57	1.57	1.16	1.16
カーボンブラック (wt%)		0.81	0.71	0.71	0.53	0.53
240℃の曲げ弾性率 (kgf/mm ²)		×	×	×	×	×
難燃性 Σ F (秒)		NOT V-2 >250	NOT V-2 >250	V-2 ドリップ	NOT V-2 >250	V-2 ドリップ
燃焼後の断面観察		×1	×1	×2	×1	×2
耐半田クラック性 (数)	80時間	未実施	未実施	パッケージ が溶融	5	パッケージ が溶融
	120時間	未実施	未実施	パッケージ が溶融	8	パッケージ が溶融
耐湿性: 不良率(個)	100時間	未実施	4	5	3	4
	200時間	未実施	6	7	5	6
耐配線腐食性: 不良率(個)	500時間	未実施	未実施	未実施	5	4
	720時間	未実施	未実施	未実施	7	7
Q ₁ (wt%)		10	9	3	10	4
Q ₂ (wt%)		56	55	95	57	94

【表 7】

		比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
エポキシ樹脂1(wt%)						
エポキシ樹脂2(wt%)						1.18
エポキシ樹脂3(wt%)						
エポキシ樹脂4(wt%)						
エポキシ樹脂5(wt%)		11.30		9.21		4.72
エポキシ樹脂6(wt%)			10.26		8.36	
エポキシ樹脂7(wt%)						
フェノール系樹脂1(wt%)						
フェノール系樹脂2(wt%)						0.66
フェノール系樹脂3(wt%)		6.18		5.04		2.64
フェノール系樹脂4(wt%)			7.22		5.89	
OH/Ep		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
溶融破砕シリカ(wt%)						
溶融球状シリカ(wt%)		81.0	81.0	84.5	84.5	90.0
カルナバワックス(wt%)		0.24	0.24	0.20	0.20	0.13
T. P. P. (wt%)		0.19	0.19	0.16	0.16	0.10
シランカップリング剤(wt%)		0.75	0.75	0.61	0.61	0.39
カーボンブラック(wt%)		0.34	0.34	0.28	0.28	0.18
240℃の曲げ弾性率 (kgf/mm ²)		x 139.8	x 4.7	x 150.6	x 5.4	x 155.2
難燃性		NOT V-2	V-2	NOT V-2	V-2	V-1
Σ F (秒)		>250	ドリップ	>250	ドリップ	112
燃焼後の断面観察		x 1	x 2	x 1	x 2	x 1
耐半田クラック性 (数)	80時間	4	パッケージ が溶融	3	パッケージ が溶融	2
	120時間	7	パッケージ が溶融	5	パッケージ が溶融	4
耐湿性: 不良率(個)	100時間	2	2	1	1	1
	200時間	4	5	3	3	2
耐配線腐食性: 不良率(個)	500時間	4	3	3	2	2
	720時間	6	6	5	4	3
Q ₁ (wt%)		10	3	10	4	9
Q ₂ (wt%)		56	95	57	94	55

【表 8】

	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15
エポキシ樹脂1(wt%)					
エポキシ樹脂2(wt%)					
エポキシ樹脂3(wt%)					
エポキシ樹脂4(wt%)					
エポキシ樹脂5(wt%)			2.97		
エポキシ樹脂6(wt%)					
エポキシ樹脂7(wt%)				11.94	9.42
エポキシ樹脂8(wt%)	53.09	41.38			
フェノール系樹脂1(wt%)					
フェノール系樹脂2(wt%)					
フェノール系樹脂3(wt%)			1.63	3.54	2.83
フェノール系樹脂4(wt%)					
フェノール系樹脂5(wt%)					
アミン系硬化剤1(wt%)	14.91	11.62			
OH/Ep	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
溶融破砕シリカ(wt%)	30.0	45.0			
溶融球状シリカ(wt%)			95.0	81.0	84.5
カルナバワックス(wt%)			0.06	0.24	0.20
T. P. P. (wt%)			0.05	0.19	0.16
D. B. U(wt%)					
シランカップリング剤(wt%)	2.0	2.0	0.20	0.75	0.61
カーボンブラック(wt%)			0.09	0.34	0.28
三酸化アンチモン(wt%)				2.0	2.0
240℃の曲げ弾性率 (kgf/mm ²)	×	×	×	×	×
	45.4	48.1	189.5	145.1	161.2
難燃性	NOT V-2	NOT V-2	V-1	V-0	V-0
ΣF(秒)	>250	>250	98	10	6
燃焼後の断面観察	×1	×1	×1	×1	×1
耐半田クラック性 (数)	80時間	未実施	未実施	8	7
	120時間	未実施	未実施	10	10
耐湿性: 不良率(個)	100時間	未実施	未実施	3	2
	200時間	未実施	未実施	8	4
耐配線腐食性: 不良率(個)	500時間	未実施	未実施	4	10
	720時間	未実施	未実施	7	10
Q ₁ (wt%)	8	7	10	7	8
Q ₂ (wt%)	61	62	56	52	53

【0065】

以上、実施例で示したように、本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物は、高温

($240 \pm 20^{\circ}\text{C}$)での曲げ弾性率が所定の範囲にあり、熱分解時又は着火時に発泡層を形成するので、比較例に示す高温の曲げ弾性率が所定の範囲外にあるエポキシ樹脂組成物の硬化物よりも、高い難燃性を達成できたことが分かる。また、熱分解時又は着火時に樹脂成分が分解して発生するガス成分によって、樹脂層はゴムのように膨張させられて発泡層が形成されるが、この分解ガスが発泡層を破壊して外部に出てくると、これに含まれる可燃成分、すなわち低沸点の有機成分に着火して燃焼が継続するので、この有機成分の発生量の多寡が難燃性に大きく影響する。実施例に示したように、本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物は、前記数値 Q_1 及び Q_2 が、それぞれ $Q_1 \geq 5$ 、 $5 \leq Q_2 \leq 50$ の数値を示したために、良好な難燃性が得られたが、比較例に示したエポキシ樹脂組成物の硬化物は、 Q_1 及び Q_2 が前記の範囲外の数値を示したために、特に難燃性に支障を生じたことも明らかになった。さらに、この難燃性が良好なエポキシ樹脂組成物を用いた半導体装置は、信頼性、例えば耐半田クラック性、耐湿性及び高温での耐配線腐食性に優れていた。

【0066】

【発明の効果】

本発明の効果は、従来のハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤などの難燃剤を一切使用することなく、また、無機質充填剤を特に高充填化することなく、高い難燃性を有し、かつ信頼性、特に耐半田クラック性や耐湿性に優れた、エポキシ樹脂組成物及びこれを用いた半導体装置を提供できることである。さらに、ハロゲン系難燃剤や三酸化アンチモンを使用しないので、従来のように高温下で難燃剤、難燃助剤に由来するハロゲンやアンチモンが半導体装置の配線の腐食を促進するという問題を解消でき、半導体装置の信頼性の向上を図れることである。

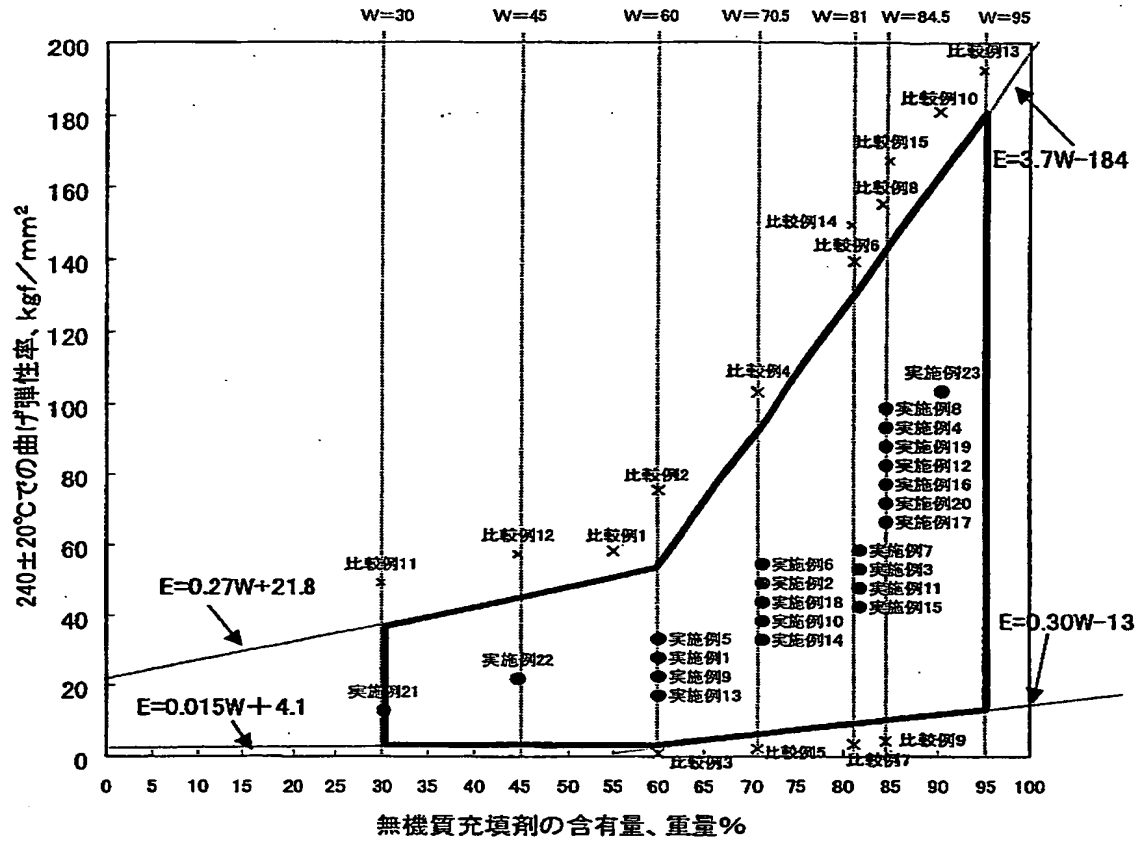
【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例及び比較例のエポキシ樹脂組成物の $240^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ での曲げ弾性率 E を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 半導体封止樹脂等として使用されるエポキシ樹脂組成物であって、難燃剤を一切使用せずに、また無機質充填剤を特に高充填化せずに、その硬化物の架橋構造自体によって難燃性の向上を達成した難燃性エポキシ樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 エポキシ樹脂 (A)、フェノール系樹脂 (B)、無機質充填剤 (C) 及び硬化促進剤 (D) を含有し、かつ、その硬化物中の無機質充填剤 (C) の含有量を W (重量%)、この硬化物の $240 \pm 20^\circ\text{C}$ での曲げ弾性率を E (kgf/mm^2) とした場合において、前記曲げ弾性率 E が、 $30 \leq W < 60$ のときに $0.015W + 4.1 \leq E \leq 0.27W + 21.8$ となる数値、 $60 \leq W \leq 95$ のときに $0.30W - 13 \leq E \leq 3.7W - 184$ となる数値を示すエポキシ樹脂組成物とする。この組成物の硬化物は、熱分解時及び着火時に発泡層を形成して難燃性を示す。

【選択図】 図 1

職権訂正履歴（職権訂正）

特許出願の番号	平成10年 特許願 第299606号
受付番号	59800667822
書類名	特許願
担当官	市川 勉 7644
作成日	平成11年 2月16日

<訂正内容1>

訂正ドキュメント

書誌

訂正原因

職権による訂正

訂正メモ

出願人「日本電気株式会社」の識別番号が正確に記載されていないため
訂正します。

訂正前内容

【特許出願人】

【識別番号】 000004273

【氏名又は名称】 日本電気株式会社

訂正後内容

【特許出願人】

【識別番号】 000004237

【氏名又は名称】 日本電気株式会社

認定・付加情報

特許出願の番号	平成10年 特許願 第299606号
受付番号	59800667822
書類名	特許願
担当官	市川 勉 7644
作成日	平成11年 2月19日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000002141

【住所又は居所】

東京都品川区東品川2丁目5番8号

【氏名又は名称】

住友ベークライト株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100096231

【住所又は居所】

東京都千代田区神田東松下町37番地 林道ビル

5階 扶桑特許事務所

【氏名又は名称】

稲垣 清

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002141]

1. 変更年月日	1995年 2月10日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都品川区東品川2丁目5番8号
氏 名	住友ベークライト株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004237]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝五丁目7番1号
氏 名	日本電気株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)